

陶瓷膜纳滤处理小分子染料废水试验研究

沈亮, 罗平*, 黄勇

(南京工业大学环境学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 利用陶瓷膜纳滤处理小分子染料废水, 考察了染料质量浓度、跨膜压差、膜面流速、pH 和盐质量浓度等对膜的渗透通量和染料截留率的影响。结果表明, 分子质量低于膜截留分子质量的 3 种染料的截留率有较大差异。低染料质量浓度、高跨膜压差、高膜面流速和低 pH 有利于提高渗透通量。并考察了盐质量浓度对纳滤性能的影响, 结果发现, 随着盐质量浓度的增加, 膜的渗透通量上升, 染料截留率下降; 而当盐质量浓度增加到高盐体系时, 膜的渗透通量下降, 染料截留率上升。

关键词: 纳滤; 染料废水; 盐; 膜阻力

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.029

Experimental study for treatment of small molecular dyes wastewater by ceramic membrane nanofiltration

SHEN Liang, LUO Ping*, HUANG Yong

(College of Environment, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Small molecule dye wastewater is treated by using ceramic membrane nanofiltration. The influences of dye concentration, trans-membrane pressure, membrane surface velocity, pH and salt concentration on permeation flux of membrane and interception rate of dye are studied. Results show that three dyes with molecular weight lower than membrane entrapped molecular weight have big differences in interception rate. Low dye concentration, high trans-membrane pressure difference, high membrane surface velocity and low pH are helpful to improve permeate flux. And the influence of salt concentration on performance of nanofiltration is also investigated, it is found that with the increase of salt concentration, the permeate flux increases and dye interception rate decreases; when the salt concentration increases to a high salt system, the permeate flux decreases and the dye interception rate goes up.

Key words: nanofiltration; dye wastewater; salt; membrane resistance

染料废水具有高质量浓度, 高色度, 含盐量高, 排放量大, 可生化性差, 难降解等特点, 对环境的污染较严重^[1]。纳滤膜技术主要是利用膜的选择性分离功能对染料废水进行预处理。实现染料废水中染料分子与水分子的分离, 达到染料分子和盐的回收目的, 提高废水可生化性效果^[2-3]。

何毅等^[4]考察了纳滤膜对染料溶液的分离性能, 结果发现, 纳滤膜对试验染料有较高的截留率, NaCl 的透过率随质量浓度增加而增加, 纳滤可用于染料脱盐浓缩。Ahmad 等^[5]的研究结果表明, 纳滤膜对染料的截留率大于 90%, 并且通过响应面分析得出最有利于盐通过的操作条件, 证实了纳滤处理染料废水的可行性。Wang 等^[6]纳滤分离刚果红和 NaCl 混合溶液时发现, 染料截留率大于 96%, 盐的截留率小于 3%, 并且渗透通量达到 25 L/(m²·h)。

在纳滤处理染料废水的研究中, 较多的是用有机膜处理染料废水, 并且染料分子质量较大, 拥有较高的截留率。因此, 笔者利用陶瓷膜纳滤处理小分子染料废水, 染料分子质量相似并都低于膜截留分子质量, 并考察了染料质量浓度、跨膜压差、膜面流速、pH 和盐质量浓度等对 3 种染料截留性能影响,

以期陶瓷膜纳滤处理小分子染料废水在实际工业中的应用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验用膜为南京工业大学膜科学技术研究所自制 ZrO₂ 管式纳滤陶瓷膜^[7], 长度为 11 cm, 切割分子质量为 670, 膜有效面积为 17.584 cm²。

染料甲基橙、中性红和碱性品红均为分析纯, 购自天津市化学试剂研究所; NaCl, 分析纯, 购自西陇化工股份有限公司; 实验中所用溶液用纯水(电导率 < 3 μS/cm) 配制。

1.2 实验仪器

染料质量浓度的测定使用 722 可见分光光度计, 上海菁华科技仪器有限公司生产; 盐质量浓度的测定使用雷磁 DDS-307A 电导率仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司生产。

1.3 实验装置及方法

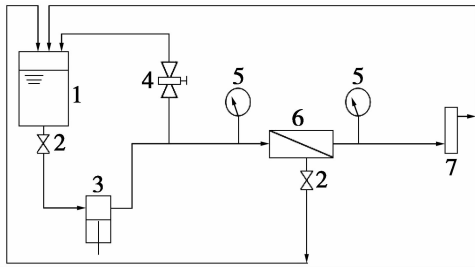
1.3.1 实验装置

纳滤实验流程如图 1 所示, 染料废水从原料槽经柱塞泵进入膜组件进行过滤, 截留液回流至原料

收稿日期: 2016-12-25

作者简介: 沈亮 (1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为污水处理, shenliang977@126.com; 罗平 (1973-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向为污染治理与资源化, 通讯联系人, 025-58139656, luoping@njtech.edu.cn。

罐,渗透液经取样后及时返回原料槽,保证原始溶液稳定。



1—原料罐;2—球阀;3—柱塞泵;4—压力阀;5—压力表;
6—膜组件;7—流量计

图1 纳滤流程示意图

1.3.2 实验方法

实验流程如图1所示,渗透液和浓缩液均回流至原料罐,确保原料液质量浓度基本不变,实验在室温下操作(25℃)。实验中,可以调节压力阀和电机转速分别调节跨膜压差和膜面流速,进液的pH通过添加盐酸和氢氧化钠来调节和控制。

膜渗透通量的计算式为:

$$J = \Delta V / (A \cdot \Delta t) \quad (1)$$

其中: J 为膜的渗透通量, $L/(m^2 \cdot h)$; ΔV 为渗透液体积, L ; A 为膜的有效面积, m^2 ; Δt 为渗透时间, h 。

利用分光光度计测得染料溶液最大波长处的吸光度值,并通过标准曲线可得到染料质量浓度。染料截留率计算式为:

$$R_{\text{dye}} = (1 - C_{p1}/C_{o1}) \times 100\% \quad (2)$$

其中: C_{p1} 为渗透液染料质量浓度; C_{o1} 为原液染料质量浓度。

染料在水中解离度不高,染料对盐电导的贡献忽略不计。用电导率仪测得溶液电导率,通过标准曲线得到盐质量浓度。盐截留率计算式为:

$$R_{\text{salt}} = (1 - C_{p2}/C_{o2}) \times 100\% \quad (3)$$

其中: C_{p2} 为渗透液盐质量浓度; C_{o2} 为原液盐质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 纳滤处理效果

在跨膜压差为0.6 MPa,膜面流速为1.6 m/s,染料质量浓度为100 mg/L,pH为7的条件下稳定运行60 min,染料废水的纳滤处理效果如表1所示。

由表1可以看出,纳滤膜对3种染料的截留效果不同,甲基橙的截留率为71.5%,中性红截留率较高,能达到91.5%,碱性品红截留率较差,只有31.9%。甲基橙和中性红通量在30 $L/(m^2 \cdot h)$ 左右,而碱性品红通量较高,达到65 $L/(m^2 \cdot h)$ 。

表1 纳滤处理染料废水的效果

染料种类	分子质量/Da	截留率/%	通量/ $(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$
甲基橙	327	71.5	29.87
中性红	289	91.5	31.53
碱性品红	338	31.9	65.26

3种染料的分子质量都低于纳滤膜截留分子质量,不能用机械筛分理论解释,截留效果的差异则和染料分子结构、染料性质以及染料和膜相互作用有关^[4,8-9]。甲基橙分子具有直线型双键长链,可通过— SO_3^- 基团之间氢键相互缔合,在水溶液中以胶体形态存在,截留率较大。中性红分子结构呈环状,截留率较高。碱性品红属于阳离子染料,水溶性好,故截留率较低。此外,荷电性也对染料有较大影响^[10],测得100 mg/L染料废水中 ZrO_2 的粉体电势如表2所示,陶瓷膜吸附染料使得荷电性发生改变,陶瓷膜荷电性为负时排斥— SO_3^- 基团,增加了甲基橙截留率;而负电性则让阳离子染料碱性品红顺利透过膜,降低了碱性品红截留率。

(上接第123页)

(4)最佳工艺所制备的MUF/CF/UP复合材料的拉伸强度和弹性模量分别为3.99 MPa和229.58 MPa,断裂伸长率为2.12%,冲击强度为86.75 kJ/m^2 ;材料的热稳定性有所提高。其自修复效率呈先升高后降低的趋势,修复效率达到62.02%。

参考文献

- [1] White S R, Moore J S, Sottos N R, et al. Restoration of large damage volumes in polymers[J]. Science, 2014, 344: 620-623.
- [2] 倪卓, 杜学晓, 王帅, 等. 微胶囊对微胶囊/环氧树脂复合材料增

韧作用[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 63-69.

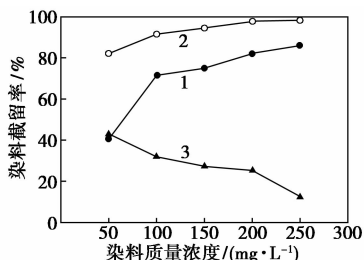
- [3] 彭金涛, 任天斌. 碳纤维增强树脂基复合材料的最新应用现状[J]. 中国胶黏剂, 2014, 23(8): 48-52.
- [4] 何柏灵, 葛东云, 莫与明, 等. T800碳纤维增强复合材料双剪单钉连接的拉伸试验及强度估算[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1540-1552.
- [5] 李微微. “球-棒”状短碳纤维复合增强体设计及其环氧树脂基复合材料性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [6] Khun N W, Zhang H, Sun D W, et al. Tribological behaviors of binary and ternary epoxy composites functionalized with different microcapsules and reinforced by short carbon fibers[J]. Wear, 2015, 350: 89-98. ■

表 2 ZrO₂ 在染料废水中的粉体电势

染料种类	甲基橙 (100 mg/L)	中性红 (100 mg/L)	碱性品红 (100 mg/L)
粉体电势/mV	-20	28.7	-3.74

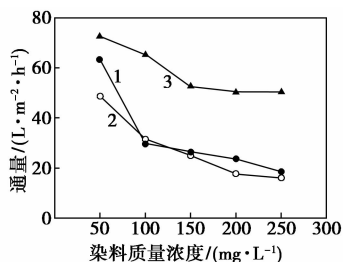
2.2 进料质量浓度对纳滤的影响

进料质量浓度对纳滤的影响如图 2 和图 3 所示。由图 2、图 3 可以看出,染料质量浓度对纳滤性能影响较大,甲基橙和中性红染料截留率都呈增大趋势,这是因为染料质量浓度的增加,加大了浓差极化并在膜面形成凝胶层^[11],使得截留率增加;而碱性品红由于浓差极化以及电荷作用更易通过膜,使得截留率降低。3 种染料的通量都呈下降趋势也印证了浓差极化和凝胶层的形成。



1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图 2 进料质量浓度对染料截留性能的影响

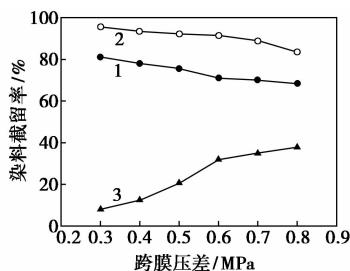


1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图 3 进料质量浓度对通量的影响

2.3 跨膜压差对纳滤的影响

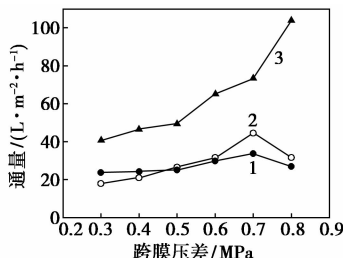
跨膜压差对染料截留率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着跨膜压差的增大,甲基橙和中性红的截留率呈下降趋势,这是因为压力增加导致溶质在膜面对流运输,使染料粒子数在膜面增加,由质量浓度梯度的影响,膜表面质量浓度的增加提升了粒子通过膜的作用力,且由于较高的渗透通量,膜面染料也更多的通过膜,导致染料截留率降低^[12]。而碱性品红截留率随着跨膜压差的增大而大幅增大,这是因为跨膜压差的增加使得通量大幅增加,从而减少染料通过膜^[10],从而增加了染料截留率。



1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图 4 跨膜压差对染料截留性能的影响

跨膜压差对通量的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着跨膜压差的增加,3 种染料废水的渗透通量都呈增加趋势,这是由于跨膜压差的增加提高了纳滤过程的有效推动力。碱性品红废水通量增加幅度较大,甲基橙和中性红废水的通量增加幅度较小,但压力高至 0.7 MPa 后,甲基橙和中性红废水的通量反而有下降趋势,这是因为当压力达到一定值时,由于膜污染和凝胶层的形成,传质为凝胶层控制^[13]。

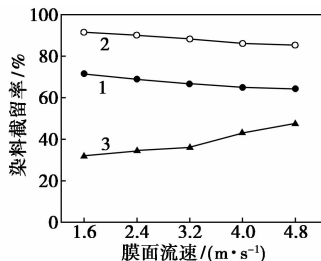


1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图 5 跨膜压差对通量的影响

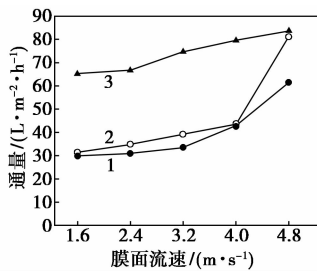
2.4 膜面流速对纳滤的影响

膜面流速对染料截留率的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着膜面流速的增加,中性红和甲基橙染料截留率略微下降,而碱性品红截留率则呈上升趋势。膜面流速对通量的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,渗透通量随膜面流速的增加而增大,这主要是由于膜面流速的增大,降低了膜面染料的



1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图 6 膜面流速对染料截留性能的影响



1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图7 膜面流速对通量的影响

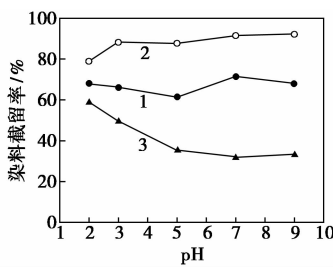
浓差极化^[14],减轻膜面污染,提高了渗透通量。

2.5 pH对纳滤的影响

pH对甲基橙和中性红染料截留率影响如图8所示。由图8可以看出,在酸性条件下碱性品红截留率较高,随着pH的增大,碱性品红的截留率呈下降趋势。100 mg/L不同pH染料废水中ZrO₂的粉体电势如表3所示,甲基橙和中性红染料废水中ZrO₂的粉体电势较为平稳,而碱性品红染料废水中ZrO₂的粉体电势变化较大,在pH为2和3时粉体电势为正,陶瓷膜膜面带正电,根据静电排斥效

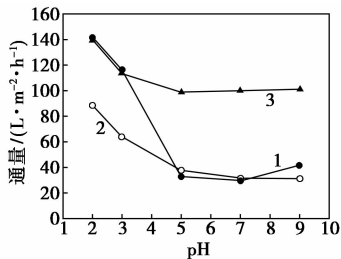
表3 ZrO₂在不同pH染料废水中的粉体电势 mV

pH	2	3	5	7	9
甲基橙(100 mg/L)	-20.7	-30.5	-21.8	-20	-21.3
中性红(100 mg/L)	34.5	35.8	29.2	28.7	29.2
碱性品红(100 mg/L)	29.0	27.1	-5.6	-3.74	-2.72



1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图8 pH对染料截留率的影响



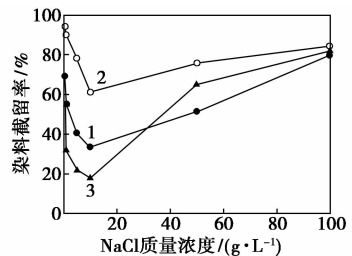
1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图9 pH对通量的影响

应^[15-16],对阳离子染料碱性品红的截留率较高,而随着pH增大,粉体电势为负,使得碱性品红截留率下降。由于静电排斥染料分子进入膜管,降低膜污染,pH对通量的影响如图9所示。由图9可以看出,在酸性条件下膜的渗透通量明显大于中性和碱性条件。

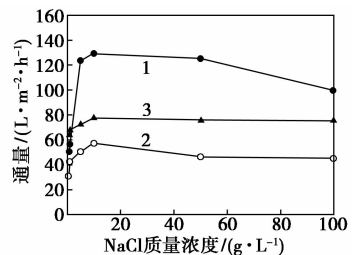
2.6 纳滤脱盐性能的研究

通常染料废水中盐质量浓度(NaCl)较高,在实验染料质量浓度为100 mg/L,混合不同质量浓度NaCl,跨膜压差为0.6 MPa,膜面流速为1.6 m/s条件下,实验稳定运行60 min,考察纳滤对染料截留和盐截留的情况。NaCl质量浓度对染料截留率和膜通量的影响如图10、图11所示。由图10、图11可以看出,在低盐时,染料的截留率随盐质量浓度的增加而下降,膜通量随盐质量浓度增加而增加。这是因为染料分子和盐离子结合,分散更均匀^[10,12],使染料颗粒更容易穿透膜,染料的截留率降低。染料分子分散均匀,减少浓差极化和膜污染,提高了通量;当盐质量浓度增加至高盐(1%)时,染料截留率又增加,膜通量却降低。这是因为盐质量浓度增加,溶液黏度变大^[17],增加了膜阻力,染料截留率增大,通量降低。此外,染料和盐的混合物集聚在膜面疏松的结垢层,形成浓差极化并增大渗透压^[18],从而减小膜通量。



1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图10 NaCl质量浓度对染料截留性能的影响

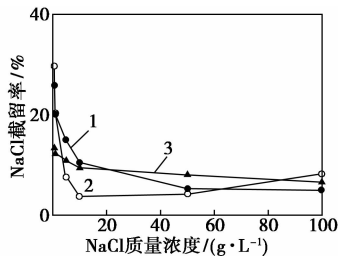


1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图11 NaCl质量浓度对通量的影响

NaCl质量浓度对盐截留性能的影响如图12所示。由图12可以看出,NaCl截留率随着NaCl质量

浓度的增加而降低,这是因为盐质量浓度增加,削弱了 Donnan 效应^[19],使离子截留率降低,并且离子的截留由膜本身电荷的静电作用决定,盐质量浓度增加,德拜屏蔽距离减小,高盐溶液中的离子比低盐溶液中的离子更容易通过带电荷的膜^[20-21]。当盐质量浓度增加到高盐 1%后,NaCl 的截留率低于 10%,这对含盐染料废水脱盐是很有利的。



1—甲基橙;2—中性红;3—碱性品红

图 12 NaCl 质量浓度对盐截留性能的影响

3 结论

陶瓷膜纳滤处理小分子染料废水截留效果差异较大,碱性品红染料截留率最高,达 90%;甲基橙染料截留效果较好,达 70%;而对中性红染料截留效果较差,只有 30%。纳滤脱盐效果较好,在高盐体系中,NaCl 截留率低于 10%。

操作条件对纳滤效果影响较大,尤其对通量影响较为明显,低染料质量浓度、高跨膜压差、高膜面流速,低 pH 和高盐质量浓度下有利于提高膜通量,为工业化应用提供有效参考。

参考文献

[1] 马文涛,周律,杨国茂,等.纳滤膜深度处理棉针织品印染废水[J].化工环保,2013,33(2):134-139.

[2] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.

[3] 刘梅红,姜坪.膜法染料废水处理试验研究[J].膜科学与技术,2001,21(3):50-52.

[4] 何毅,苏鹤祥,李光明,等.染料的纳滤分离性能和机理[J].膜科学与技术,2005,25(1):48-52.

[5] Ahmad A L, Leo C P, Shukor S R A. Statistical design of experiments for dye-salt-water separation study using bimodal porous silica/ γ -alumina membrane [J]. Desalination and Water Treatment, 2009, 5: 80-90.

[6] Wang Lu, Wang Naixin, Zhang Guojun, et al. Covalent crosslinked assembly of tubular ceramic-based multilayer nanofiltration membranes for dye desalination [J]. AIChE Journal, 2013, 59(10): 3834-3842.

[7] Da Xiaowei, Chen Xianfu, Sun Baohong, et al. Preparation of

zirconia nanofiltration membranes through an aqueous sol-gel process modified by glycerol for the treatment of wastewater with high salinity [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 504: 29-39.

- [8] 蔡惠如,高从培.纳滤膜对染料截留行为的研究[J].膜科学与技术,2002,22(3):1-5.
- [9] 杨靖,陈杰璐,余嵘.纳滤/反渗透分离中有机物的特征参数对截留率的影响研究[J].膜科学与技术,2006,26(2):36-40.
- [10] Yu Sanchuan, Chen Zhiwen, Cheng Qibo, et al. Application of thin-film composite hollow fiber membrane to submerged nanofiltration of anionic dye aqueous solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 88: 121-129.
- [11] He Yi, Li Guangming, Wang Hua, et al. Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 321: 183-189.
- [12] Alventosa-deLara E, Barredo-Damas S, Zuriaga-Agustí E, et al. Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 129: 96-105.
- [13] Xu Pei, Jörg E Drewes. Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52: 67-76.
- [14] Hugo Saitúa, Mercedes Campderrós, Soledad Cerutti, et al. Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane [J]. Desalination, 2005, 172: 173-180.
- [15] Goksen Capar, Levent Yilmaz, Ulku Yetis. Reclamation of acid dye bath wastewater: Effect of pH on nanofiltration performance [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281: 560-569.
- [16] Chidambaram T, Yoram Oren, Noel M. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 156-168.
- [17] 孙宝红,笪晓薇,范益群.纳滤膜材质对高含盐体系中有有机截留性能的影响研究[J].膜科学与技术,2015,35(2):14-19.
- [18] Lin Jiuyang, Chuyang Y Tang, Wenyan Ye, et al. Unraveling flux behavior of superhydrophilic loose nanofiltration membranes during textile wastewater treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 493: 690-702.
- [19] Woei-Jye Lau, Ismail AF. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control—a review [J]. Desalination, 2009, 245: 321-348.
- [20] He Yi, Li Guang-ming, Wang Hua, et al. Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40: 289-295.
- [21] Wang Kaiyu, Chung Tai-Shung. The characterization of flat composite nanofiltration membranes and their applications in the separation of Cephalixin [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 247: 37-50. ■